

Über das Vorkommen des Urans in schweizerischen Sedimentgesteinen

Verkürzte Fassung der INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

KARL STIER
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.
1950

Über das Vorkommen des Urans in schweizerischen Sedimentgesteinen

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

KARL STIER

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1950

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und Dr. *T. Reichstein*.

Basel, den 7. Dezember 1948.

Prof. Dr. *M. Fierz*
Dekan.

Herrn *Karl Stier* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 7. Dez. 1948 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 7. Dez. 1948 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*Über das Vorkommen des Urans
in schweizerischen Sedimentgesteinen*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Über das Vorkommen des Urans in schweizerischen Sedimentgesteinen.

Wir beschreiben im folgenden das auf Grund zahlreicher Vorversuche von uns ausgearbeitete und bei unseren Gesteinsanalysen benutzte Abtrennungungsverfahren unter Angabe von Beleganalysen. Die Isolierung des Urans umfasst drei Stufen: 1. Der Aufschluss des Gesteins. 2. Eine Ammoniak-Abtrennung. 3. Eine Ammoniumcarbonat-Trennung¹⁾.

Der Aufschluss.

Je nach der Art der Gesteinsproben wurde sauer oder alkalisch aufgeschlossen.

a) Basische Gesteine: Die eingewogene Substanz (ca. 1 g) wurde in einem 100 cm³-Schliffkölbchen 12 Stunden mit 30 cm³ konz. Salzsäure erwärmt. Die Temperatur wurde so gewählt, dass die Flüssigkeit gerade nicht zum Sieden kam.

Zur Kontrolle des Aufschlusses muss der Rückstand, falls er nicht vollkommen farblos geworden ist, ebenfalls auf Uran geprüft werden. Dies lässt sich einfach ausführen durch Entfernen des SiO₂ mit Fluorwasserstoffsäure und anschliessender Fluoreszenzprobe des Abrauchrückstandes.

b) Saure Gesteine: Die Analysesubstanz wird im Platintiegel mit der 3—5fachen Menge Soda 30 Minuten lang geschmolzen. Der erkaltete Schmelzkuchen wird in warmem Wasser gelöst. Zur Abtrennung des SiO₂ wird die mit HCl angesäuerte Lösung unter bisweiligem Zusatz von konz. Salzsäure zur Staubtrockene eingedampft²⁾. Der Rückstand wird mit etwas konz. Salzsäure aufgenommen und die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert. Der nicht lösliche Anteil auf dem Filter kann fluorometrisch auf noch vorhandenes Uran geprüft werden.

Das bei beiden Aufschlussmethoden gewonnene Filtrat wurde zur Oxydation des Fe⁺² unter Zusatz von etwas Salpetersäure eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und in einem Masskolben auf 100 cm³ verdünnt. Aliquote Teile dieser Lösung wurden zu den weiteren Operationen verwendet.

Die Fällung mit Ammoniak.

Versetzt man die beim Aufschluss gewonnene, neben anderen Ionen auch das Uran enthaltende Lösung mit carbonatfreiem Ammoniak, so wird das Uran praktisch vollständig durch das aus dem — zumeist in hinreichender Konzentration vorhandenen — Fe⁺⁺⁺ gebildete Eisenoxydhydrat mitgerissen³⁾.

¹⁾ Siehe auch die von T. Hergnegger & B. Karlik l. c. zur Bestimmung der Uran-Konzentration im Meerwasser benutzte Arbeitsweise.

²⁾ Für die Abtrennung des SiO₂ kommt die Fällung mit Gelatine nicht in Betracht, da durch diese bei der Ammoniumcarbonat-Lösung Störungen verursacht werden, die zu einer Verunreinigung des Endproduktes durch Fe⁺⁺ führen.

³⁾ Bei extrem Eisen-armen Gesteinen muss Fe⁺⁺⁺ zugefügt werden.

In der Lösung verbleiben, soweit sie nicht vom Niederschlag gebunden werden, K^+ , Na^+ , Ca^{++} , die Amminkomplexe (Cu , Ni , Co) und auch — bedingt durch die Anwesenheit der aus der sauren Ausgangslösung sich bildenden Ammoniumsalze — Mg^{++} .

Das im Niederschlag gebundene Uran haftet sehr fest, so dass der Niederschlag ohne Verluste gewaschen werden kann.

Die Ammoniumcarbonat-Trennung.

Die Abtrennung des Urans, insbesondere vom Fe^{+++} , mit Hilfe von Ammoniumcarbonat wird ermöglicht durch die Fähigkeit des Urans, verhältnismässig leicht lösliche Carbonato-Komplexe zu bilden. Das Besondere ist nun, dass in dieser Form das Uran von dem bei Zusatz von Ammoniumcarbonat ausfallenden Eisenoxydhydrat-Niederschlag nicht mitgerissen wird, sondern in Lösung bleibt.

Diese Carbonat-Trennung ist die schwierigste Stufe in der Isolierung des Urans. Sie verlangt daher eine genaue Einhaltung der Versuchsbedingungen. Am besten hat sich, wie wir fanden, die folgende Vorschrift bewährt:

Der Niederschlag der Ammoniakfällung wird in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 80—100 cm³ verdünnt. Da sich die Hydroxyde in der Kälte nur langsam lösen, erwärmt man kurz zum Sieden und lässt dann die Lösung wieder auf ca. 50° abkühlen. Nun neutralisiert man durch sorgfältiges Zugabe von festem Ammoniumcarbonat. Ist der Neutralpunkt erreicht, so versetzt man rascher mit einem grossen Überschuss (ca. 10 g) Ammoniumcarbonat und erwärmt die Lösung während 30 Minuten auf 85—90°. Die Temperatur ist öfters mit einem Thermometer zu kontrollieren. Bei zu tiefer Temperatur gibt das im Ammoniumcarbonat enthaltene Carbaminat zu Störungen Anlass, während bei zu hoher Temperatur die Konzentration der CO_3 -Ionen stark absinkt.

Nach dem Erwärmen lässt man absitzen, filtriert heiss und wäscht aus. Die Lösung wird alsdann nach der Neutralisation mit Salzsäure in einer grossen Platinschale¹⁾ eingedampft. Den Rückstand, im wesentlichen einige Gramm Ammoniumsalze, führt man in einen gewogenen Platintiegel über und vertreibt die Ammoniumsalze durch vorsichtiges Erhitzen. Nach kurzem Glühen wird der Rückstand gewogen und ist dann zu der fluorometrischen Uranbestimmung bereit.

Zu diesem Zweck fügt man zu dem Material im Platintiegel 1 g NaF, feuchtet das Gemisch mit Wasser und einigen Tropfen Fluorwasserstoffsäure an, verdampft anschliessend zur Trockne und erhitzt den Rückstand kurze Zeit auf Rotglut. Die resultierende Mischung wird aus dem Tiegel herausgenommen und in einer Achatschale fein verrieben; daraus werden nach der früher angegebenen Methode in Platinösen Perlen zur fluorometrischen Messung hergestellt.

Die Güte der Abtrennung des Urans kann aus der Beschaffenheit des Rückstandes beurteilt werden. Wie bereits erwähnt, muss das verbleibende Material farblos sein und darf, da 5 mg in 1 g NaF aufgenommen werden müssen, nicht zu gross sein; denn bei zu grossen NaF-Mengen würden sonst die fluorometrischen U-Bestimmungen zu ungenau.

Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so müssen die Trennungen mit dem Rückstand wiederholt werden.

Ausgehend von den Gesteinen lässt sich nach unserer Erfahrung bei sorgfältiger Arbeitsweise mit den angegebenen Verfahren zur Anreicherung und mit der anschliessenden fluorometrischen Bestimmung der Urangehalt bis zu Mengen von 10^{-6} g U (aufgenommen in 1 g NaF) mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 10\%$ ermitteln. Bei einem ungünstigeren Verhältnis U:NaF werden die Werte entsprechend unsicherer.

¹⁾ Bei der Verwendung einer Porzellanschale muss diese anschliessend mit konz. HCl ausgespült werden, um das am Porzellan haftende Uran abzulösen. Die Spülflüssigkeit wird nach dem Vertreiben der Ammoniumsalze gleichfalls in den Platintiegel übergeführt und zur Trockne eingedampft.

Uran-Bestimmungen in Gesteinen.

Zur Erläuterung der bei der Bestimmung des Urangelhalts im Gestein befolgten Arbeitsweise seien die Zahlenwerte von zwei Beispielen ausführlich angegeben. Die Ergebnisse aller anderen Bestimmungen sind in Tabelle I zu finden. Die Angaben beziehen sich, soweit nichts anderes vermerkt ist, auf die lufttrockenen, ungeglühten Gesteine und sind stets aus mehreren Bestimmungen abgeleitet.

Analyse Nr. 58.

Grenzbitumen Serpiano, Schicht S X; Schicht-Mächtigkeit: 40 cm; Eisengehalt: 8,75%; Glühverlust: 28%, d.i. Rückstand 72% (Faktor: 0,72).

Einwaage, geglühte Substanz: 0,952 g; Aufschluss: Soda.

	I	II
Verarbeitet	50 cm ³	25 cm ³
Rückstand	2,5 mg	6,0 mg
Farbe des Rückstandes	weiss	weiss
Aufgenommen in NaF	1 g	2 g
Farbe der Perlen	weiss	weiss
Intensität (ausgedrückt in γ U/g NaF) .	15	4
U in 100 cm ³ Aufschlusslösung	15 · 2 = 30	4 · 2 · 4 = 32

$$\text{Uran im Gestein: } \frac{30 \cdot 72}{0,952 \cdot 100} = 22,7 \text{ g/t} \quad \frac{32 \cdot 72}{0,952 \cdot 100} = 24,2 \text{ g/t.}$$

Analyse Nr. 90.

Dolomit, Zwischenschicht des Grenzbitumens Serpiano; Glühverlust: 17%, d.i. 83% Rückstand (Faktor: 0,83).

Analyse	I	II
Einwaage	1,466 g	2,145 g
Aufschluss	Soda	Soda
Verarbeitet	30 cm ³	25 cm ³
Rückstand	5 mg	2,5 mg
Farbe des Rückstandes	weiss	weiss
Aufgenommen in NaF	1 g	1 g
Farbe der Perlen	weiss	weiss
Intensität (ausgedrückt in γ U/g NaF).	2,5	3
U in 100 cm ³ Aufschlusslösung	2,5 · 3,3 = 8,3	3 · 4 = 12

$$\text{Uran im Gestein: } \frac{8,3 \cdot 83}{1,466 \cdot 100} = 4,7 \text{ g/t} \quad \frac{12 \cdot 83}{2,145 \cdot 100} = 4,6 \text{ g/t}$$

Tabelle I.

		Urangehalt in g pro Tonne
Kohlige Produkte und Bitumina:		
Walliser Anthrazit, Karbon	Chandolin	3,0 (Asche)
Karbonschiefer	Grube Grône I	4,5 (Asche)
Posidonien-Schiefer, Lias	Frick	2
Bituminöser Schiefer, Autunien	Bohrung Wintersingen	9
Bituminöser Schiefer, Biancone	Breggia-Tal	9
Süßwasserkalk mit bit. Kohle, Chattien	Palézieux	15
Grenzbitumen Serpiano ¹⁾	Schicht: S II	20
	S III	21
	S V	20
	S IX	25
	S X	24
	S XI	17
	S XII	35
	S XIII	39
	S XIV	24
	S XVa	54
	S XVb.	23
	S XVI	36
	S XVII	33
	SS	12
	S XVIII	47
	S XIX	17
	technischer Schwefelrückstand	23
Grenzbitumen Gal. Ravetta	Schicht: R I	60
	R II	75
	R III	72
	R IV	96
Grenzbitumen ob Albio	Schicht: A I	21
	A III	18
	A IV	21
Fossilführende Bank im Dolomit von Serpiano		8
Dolomit, Zwischenschicht des Grenzbitumens von Serpiano		5
Chloroformextrakt des Grenzbitumens von Serpiano	kein U nachweisbar	—
Posidonien-schiefer Mont Terri, Lias, Schurf 7	Probe a	12
	Probe b	10
	Probe c	10
Eisenerze:		
Oolithisches Chamosit-Eisenerz, Callovien	Erzegg.	0,5
Oolithisches Eisenerz, Callovien	Ribiboden Windgälle.	0,5

¹⁾ Über die Bezeichnung der Schichtfolgen siehe Diss. *M. Blumer*, Basel 1949.

Tabelle I (Fortsetzung).

	Urangehalt in g pro Tonne
Oolithisches Eisenerz, Callovien Erzgrube Herznach	
Stufe I	1,5
Stufe II	1
geschlämmt Stufe II	1
Stufe III	1,5
Stufe IV	1,5
Oolithisches Eisenerz, Murchisonaeschichten . . Steinbrücklein	
bei Liestal	1,5
Bohnerz, Eocän Kohlholz ob Lausen .	1
Bauxite und Rotschlamm:	
Französischer Bauxit (Nr. 1)	4
Französischer Bauxit (Nr. 3)	2,5
Istrischer Bauxit (Nr. 2)	7
Istrischer Bauxit (Nr. 2) neue Probe	4
Weisser Bauxit (Nr. 4)	1,5
Griechischer Bauxit (Nr. 5)	4
Rotschlamm I	15
Rotschlamm II	22
Mineralien der Mürtschenalp:	
Erzführende schwarze Schicht im weissen Verrucano	180
Verrucano-Breccie Lager am Silberspitz .	26
Feinkörniger roter Verrucano Unt. Bärenboden . .	4,5
Weisser Quarzit im Verrucano Nordseite M'alp . .	4,5
Dolomit Verrucano Hauptgrube	3,5
Verschiedene Gesteine und Rheinwasser:	
Radiolarit	0,5
Molybdänglanz, Baltschiedertal	5,5
Biotitgranit, Aiguilles Rouges	2,5
Gneiss, Vergelettotal	4
Granit, nahe einem Pegmatitgang, Bergell	7
Pegmatit, Brissago	0,1
Pegmatit, magmatisch	0,1
Pegmatit mit Muscovit, Bergell	7,5
Pegmatit mit Muscovit, Bergell	5
Pegmatit mit Biotit, Bergell	6
Pegmatit mit chloritischen Flecken, Bergell	11
Pegmatit, Bergell	17
Pegmatit, Bergell	25
Rheinwasser $0,2 \cdot 10^{-6}$ g U/Liter .	
Sediment des Rheinwassers (0,6 g geglühtes Sediment aus 10 Litern Wasser)	0,3

Curriculum vitae.

Ich, *Karl Stier*, wurde am 9. März 1924 als Sohn des Möbelschreiners Wilhelm Stier von Basel und der Pauline Stier geb. Furtwängler in Basel geboren. Nach absolvierter Primarschule trat ich in das Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium ein, wo ich im Frühjahr 1942 die Maturität bestand. Im gleichen Frühjahr begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Basel. Im Winter 1943/44 bestand ich das anorganisch-chemische Vorexamen, im Frühjahr 1944 das Nebenfachexamen in Physik, im Herbst 1945 das Vorexamen in organischer Chemie, im Winter 1946/47 das Nebenfachexamen in physikalischer Chemie und im Sommer 1948 das Nebenfachexamen in Zoologie.

Im Winter 1946/47 begann ich bei Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer mit der Ausarbeitung der Dissertation.

Im Laufe meiner Studien habe ich die Vorlesungen und Praktika folgender Dozenten besucht:

Prof. Dr. H. Erlenmeyer, Prof. Dr. P. Huber, Prof. Dr. W. Kuhn, Prof. Dr. A. Portmann, Prof. Dr. P. Ruggli, Prof. Dr. E. Miescher, Prof. Dr. Wehrli und Dr. H. Kuhn.

Allen diesen Herren, besonders aber Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, möchte ich an dieser Stelle für ihre Bemühungen meinen herzlichen Dank aussprechen.

